

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004642386

WPI Acc No: 1986-145729/198623

XRAM Acc No: C86-062310

XRPX Acc No: N86-107893

Heat fixable non-offsetting electrophotographic toner - contg. low mol.

wt. polyolefin modified with (meth)acrylonitrile aromatic carboxylic acid

vinyl ester or unsatd. acid ester and colouring agent

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC)

Inventor: SAGANE T; UEDA T

Number of Countries: 008 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 183566	A	19860604	EP 85308724	A	19851129	198623 B
JP 61130957	A	19860618	JP 84259393	A	19841210	198631
JP 61138259	A	19860625	JP 84251688	A	19841130	198632
JP 62035367	A	19870216	JP 85174042	A	19850809	198712
US 4810612	A	19890307	US 88206893	A	19880608	198912
CA 1261188	A	19890926				198945
EP 183566	B	19920401	EP 85308724	A	19851129	199214
DE 3585777	G	19920507				199220
JP 92048227	B	19920806	JP 84251688	A	19841130	199236
JP 94058540	B2	19940803	JP 85174042	A	19850809	199429
JP 94073023	B2	19940914	JP 84259393	A	19841210	199435

Priority Applications (No Type Date): JP 85174042 A 19850809; JP 84251688 A 19841130; JP 84259393 A 19841210

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; A3...8734; JP 56154741; JP 59121052; JP 60015646; No-SR.Pub; US 4385107

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 183566	A	E	65		
-----------	---	---	----	--	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

EP 183566	B		8		
-----------	---	--	---	--	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

JP 92048227	B		7	G03G-009/08	Based on patent JP 61130957
-------------	---	--	---	-------------	-----------------------------

JP 94058540	B2		8	G03G-009/087	Based on patent JP 62035367
-------------	----	--	---	--------------	-----------------------------

JP 94073023	B2		7	G03G-009/087	Based on patent JP 61138259
-------------	----	--	---	--------------	-----------------------------

Abstract (Basic): EP 183566 B

Toner compsn. comprises (A) a graft modified polyolefin comprising 100 pts. wt. of a polyolefin with an intrinsic viscosity (decalin, 135 deg. C) of 0.04-1.2 dl/g onto which is grafted a monomer chosen from (a) 1.0-100 pts. wt. (meth)acrylonitrile, (b) 3-200 pts. wt. of an aromatic carboxylic acid vinyl ester and (c) 2-43 pts. wt. of an unsaturated carboxylic acid ester, and (B) a colouring agent.

Use is claimed of a polyolefin comprising units of a 3-10 C alpha olefin as main structural units in the backbone, contg. carboxyl gps., and having an intrinsic viscosity of 0.06-0.6 dl/g and an acid number of 6-200 mg KOH/g as a release agent in a heat fixable electrophotographic toner compsn..

ADVANTAGE - The toner is suitable for use in high speed electrostatic copying units using heated rollers, and exhibits good fixability without the problem of offsetting onto the fixing roller. The graft modified olefin is also claimed as a releasing agent or

binder in a heat-fixable electrophotographic developer. (65pp
Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 183566 B

A heat-fixable electrophotographic toner composition comprising (A) a graft modified polyolefin composed of 100 parts by weight of a polyolefin having an intrinsic viscosity, measured in decalin at 135 deg.C, of from 0.04 to 1.2 dl/g, and grafted thereto 2 to 43 parts by weight of an unsaturated di-carboxylic acid ester, (B) a coloring agent, and optionally (C) a polymer binder. (8pp)g

Abstract (Equivalent): US 4810612 A

Heat-fixable electrophotographic toner compsn. comprises a graft polyolefin copolymer obtd. by graft copolymerisation of (meth)acrylonitrile (10-100 pts. wt.), a vinyl arylcarboxylate (3-200 pts. wt.) or an unsatd. dicarboxylic ester (2-43 pts. wt.), and opt. other monomers (0-70 mol% based on total monomers) on to a polyolefine (100 pts. wt.) having an intrinsic viscosity 0.04-1.2 dl/g (in decalin at 113 C); and colouring agents.

ADVANTAGE - Prods. are fixed by heating, with reduced tendency to adhere to rollers during fixing. (20pp)e

Title Terms: HEAT; FIX; NON; OFFSET; ELECTROPHOTOGRAPHIC; TONER; CONTAIN;
LOW; MOLECULAR; WEIGHT; POLYOLEFIN; MODIFIED; METHO; ACRYLONITRILE;
AROMATIC; CARBOXYLIC; ACID; VINYL; ESTER; UNSATURATED; ACID; ESTER;
COLOUR; AGENT

Index Terms/Additional Words: METHACRYLONITRILE

Derwent Class: A18; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/087

International Patent Class (Additional): C08F-255/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-D03A; A04-F01A; A04-G01E; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0003 0218 0231 0241 3155 0304 0306 0308 0502 3041 0530

0789 1288 1994 2010 2022 2028 2044 2052 2065 2066 2121 2176 2198 2203
2207 2208 2210 2321 2511 2559 2585 2807 2808 0250 0376 0257 0264 0271
0278 0292 0383 0810 0488 1384 1410 0235 0242 0251 0258 0265 0272 0279
0293 0307 0314 0377 0384 0489 0503 0566 1411 1418 1424 2123 0432 0565
0586 0038 1417 0232 0248 0255 0262 0269 0276 0290 0234 1469

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 072 074
076 077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307
359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724
725
002 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 072 074 076
077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359
364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
003 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 052 055 056 066 067 072 074
076 077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307
359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724
725
004 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 072 074 076
077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359
364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 698 724
725
005 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 053 055 056 066 067 072 074
076 077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307
359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724
725
006 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 054 055 056 066 067 072 074

	076	077	081	143	231	235	247	250	263	264	266	267	27&	278	284	305	307
	359	364	365	398	475	512	575	583	589	643	658	659	679	688	689	691	724
	725	726															
007	014	034	037	039	04-	040	041	046	047	050	051	055	056	066	067	072	074
	077	081	143	231	235	247	250	263	264	266	267	27&	278	284	305	307	359
	364	365	398	475	512	575	583	589	643	658	659	679	688	689	691	724	725
008	014	034	037	039	04-	040	041	046	047	051	055	056	066	067	072	074	077
	081	143	231	235	247	250	263	264	266	267	27&	278	284	305	307	359	364
	365	398	475	512	575	583	589	643	658	659	679	688	689	691	724	725	
009	014	034	037	039	04-	040	041	046	047	051	052	055	056	066	067	072	074
	077	081	143	231	235	247	250	263	264	266	267	27&	278	284	305	307	359
	364	365	398	475	512	575	583	589	643	658	659	679	688	689	691	724	725
010	014	034	037	039	04-	040	041	046	047	051	055	056	066	067	072	074	077
	081	143	231	235	247	250	263	264	266	267	27&	278	284	305	307	359	364
	365	398	475	512	575	583	589	643	658	659	679	688	689	691	698	724	725
011	014	034	037	039	04-	040	041	046	047	051	053	055	056	066	067	072	074
	077	081	143	231	235	247	250	263	264	266	267	27&	278	284	305	307	359
	364	365	398	475	512	575	583	589	643	658	659	679	688	689	691	724	725
012	014	034	037	039	04-	040	041	046	047	051	054	055	056	066	067	072	074
	077	081	143	231	235	247	250	263	264	266	267	27&	278	284	305	307	359
	364	365	398	475	512	575	583	589	643	658	659	679	688	689	691	724	725
	726																
013	014	034	037	039	04-	040	041	046	047	050	051	055	056	066	067	070	074
	077	081	143	231	235	247	250	263	264	266	267	27&	278	284	305	307	359
	364	365	398	475	512	575	583	589	643	658	659	679	688	689	691	724	725
014	014	034	037	039	04-	040	041	046	047	051	055	056	066	067	070	074	077
	081	143	231	235	247	250	263	264	266	267	27&	278	284	305	307	359	364
	365	398	475	512	575	583	589	643	658	659	679	688	689	691	724	725	
015	014	034	037	039	04-	040	041	046	047	051	052	055	056	066	067	070	074
	077	081															

081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725 726
 025 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 074 077
 081 104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305
 307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691
 724 725
 026 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
 104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307
 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724
 725
 027 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 052 055 056 066 067 074 077
 081 104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305
 307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691
 724 725
 028 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
 104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307
 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 698
 724 725
 029 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 053 055 056 066 067 074 077
 081 104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305
 307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691
 724 725
 030 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 054 055 056 066 067 074 077
 081 104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305
 307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691
 724 725 726
 031 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 052 053 054 055 056 057
 066 067 072 074 076 077 081 104 105 107 143 145 155 157 231 235 247
 250 263 264 266 267 27& 278 28& 284 305 307 359 364 365 398 475 512
 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 698 724 725 726
 032 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 074 075
 077 079 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307
 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724
 725
 033 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
 143 145 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
 034 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 074 077
 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
 035 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364 365
 398 40- 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
 036 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
 104 107 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305
 307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691
 724 725
 037 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 074 077
 081 104 105 106 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278
 284 305 307 35

Derwent Registry Numbers: 0817-S; 0899-U; 1078-S; 5085-U; 5157-U

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-138259

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月25日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 熱定着型電子写真用現像材

⑯ 特 願 昭59-259393

⑰ 出 願 昭59(1984)12月10日

⑱ 発 明 者 上 田 孝 岩国市室の木町1丁目2番3号

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 山 口 和

明 細 書

1. 発明の名称

熱定着型電子写真用現像材

2. 特許請求の範囲

(1) カルボキシル基含有ポリオレフィンワックスであつてその骨格の主たる構成単位が炭素数3ないし10の α -オレフィンであり、その極限粘度 $[\eta]$ が0.06ないし0.6 dl/gの範囲にありかつその酸価が6ないし200 mg-KOH/gの範囲にあるもの(A)、結着剤樹脂(B)および着色材(C)とを含んでなることを特徴とする熱定着型電子写真用現像材。

(2) (A)の骨格の主たる構成単位がプロピレン、1-ブテン又は4-メチル-1-ペンテンである特許請求の範囲第(1)記載の熱定着型電子写真用現像材。

(3) (A)がポリオレフィンワックス若しくはポリオレフィンを酸化しながら熱減成したものであるかまたはポリオレフィンワックスに

α 、 β -不飽和カルボン酸もしくは α 、 β -不飽和カルボン酸無水物をグラフトさせたものである特許請求の範囲第(1)又は第(2)記載の熱定着型電子写真用現像材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱定着型電子写真用現像材(トナー)に関する。更に詳しくは定着時の離型性に優れ、さらに保存時および複写作動時の凝集性が小さく、感光ドラムの汚染が少なく(現像性良好)、かつ定着時の耐折り曲げ性に優れたトナーに関するものである。

(従来の技術)

電子写真用現像材、いわゆる静電トナー(以下単にトナーともいう。)は静電的電子写真の帯電露光のつぎの段階のときの画像形成材料であり、樹脂の中にカーボンブラックや顔料を分散させた帯電微粉末である。一般に静電トナーは、鉄粉、ガラス粒子等のキャ

リアーと共に用いられる乾式二成分系、イソパラフィンなどの有機溶媒を用いた分散系の置きトナー、さらにはそれ自体に磁性微粉末が分散されてなる乾式一成分系トナーに分類される。

静電トナーにより感光板に現像されて得られる画像は紙に転写後、感光層をコートした紙に直接現像された画像はそのまま熱または溶媒蒸気で定着される。中でも加熱ローラーによる定着は接触型の定着法であるため熱効率がよく、比較的低温の熱源により確実に画像を定着せしめることができ、更に高速複写にも適しているのが好ましい。

しかしながら加熱ローラー等の加熱体を接触して画像を定着する場合は、加熱体に静電トナーの一部が付着して後続の画像部分に転写される所謂オフセット現象が生ずる虞れがあつた。とくに高速複写において定着効果及び定着速度を上げる為の加熱体を高温にすることはオフセット現象をより引き起こし易くする結果となる。その為例えば一成分系の静電トナーにより形成された画像を加熱ローラー等により定着する場合には、ローラー

表面にシリコンオイルを含浸させたりシリコンオイルをローラー表面に供給したりしてオフセット現象の解消をはかっているが、逆にロールに汚れ等の問題が生じる結果となる。

一方、静電トナーの主材である熱可塑性樹脂としては、低分子量ポリスチレンなどのスチレン系重合体、ケトン樹脂、マレイン酸樹脂、クロロン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、テルペン樹脂、スチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリブチルメタアクリレート等が挙げられるが、中でも低分子量のスチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、帯電性がよい、適当な軟化点（100℃前後）をもち定着性がよい、感光体の洗浄が容易で汚染が少ない、吸湿性が少ない、着色材であるカーボンブラックとの混和性がよい、粉砕し易い等の特徴を有しているので最も多く使用されている。しかしながらかかる特徴を有する低分子量のスチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体も前記の如く、高速複写においてはオフセット現象を生

じ易いことから、オフセット現象を起こさない、すなわち離型性のよい静電トナーの開発が望まれている。

上記のような問題を解決するため、スチレン系重合体にポリオレフィンワックスを離型材として加える技術が例えば特公昭 52-3304、同 52-3305、同57-52574、同58-58664、特開昭58-59455などに提案されている。しかし、このような技術においても、ポリオレフィンワックスとスチレン系重合体成分との相溶性がいまだ不十分であるため、ポリオレフィンワックスの離型材としての性能が十分に発揮されていないばかりでなく、保存中あるいは複写作動中にトナーが凝集しやすく、またトナーよりワックスが遊離しやすいために感光ドラム等の汚染につながりやすく、さらに定着後の定着画像の耐折り曲げ性にも乏しいという欠点があつた。

本発明者らはトナー中に離型材として添加するワックスについて種々検討し、上記の欠点のない優れたトナーを得ることができた。

〔発明の概要〕

すなわち、本発明はカルボキシル基含有ポリオレフィンワックスであつてその骨格たる構成単位が炭素数3ないし10の α -オレフィンであり、その極限粘度 $[\eta]$ が0.06ないし0.6 dl/gの範囲にありかつその酸価が6ないし200mg-KOH/gの範囲にあるもの（A）、結着剤樹脂（B）、および着色剤（C）とを含んでなることを特徴とする熱定着型電子写真用現像材をその要旨とするものである。なお本発明にいうカルボキシル基含有ポリオレフィンワックスには、酸無水物基含有ポリオレフィンワックスも含まれる。

〔カルボキシル基含有ポリオレフィンワックス（A）〕

本発明に使用するカルボキシル基含有ポリオレフィンワックス（A）はその骨格の主たる構成単位が炭素数3ないし10、好ましくは3ないし6の α -オレフィンであるものである。ここで「主たる」とは、骨格に占める該 α -オレフィンが50モ

ル%以上であり、好ましくは60モル%以上であり、残余の骨格はエチレン又は炭素数10以上の α -オレフィン、ジエン類、スチレン系モノマーなどから成ることを意味する。骨格の主たる構成単位となる炭素数3ないし10の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、5-メチル-1-ヘプテン、1-デセンなどをあげることができる。これらの α -オレフィンの中では、前述の如く炭素数3ないし6の α -オレフィンが好ましくは、中でもプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンがさらに好ましい。

エチレンを骨格の主たる構成単位とするものは、比較例7に示すごとく電気特性においてトナーの成分として好ましい特性を示さず、本発明の効果を発揮し得ない。

また炭素数が10を超える α -オレフィンを骨格

の主たる構成単位とするものはワックス自体が粘着性を帯びるようになり、これまた本発明の効果を発揮し得ない。

また該カルボキシル基含有ポリオレフィンワックス(A)の極限粘度(η) (デカリン溶媒中で135℃で測定したもの)は0.08ないし0.6 dl/gの範囲にあることが必要であり、0.07ないし0.5であることが好ましい。 η が上記下限より小さくなると溶融粘度が低くなりすぎ、得られるトナーにおいて充分な離型効果が得られず、またトナーの凝集や感光体の汚染を起し易くなる。また η が上記上限より大きくなると、トナー原料として使用しても後述のスチレン系重合体等との相溶性に欠けるようになり、また溶融粘度が高すぎるために充分な離型効果を示さなくなる。

また該カルボキシル基含有ポリオレフィンワックス(A)の酸価は6ないし200の範囲にあることが必要であり、好ましくは8ないし180の範囲である。酸価が上記必須範囲の下限よりも少なくなると、スチレン系樹脂等の結着材樹脂との相溶

性に乏しくなり、相溶性の向上に伴って改善される離型性、耐凝集性、耐ドラム汚染性、耐折り曲げ性等の効果が小さくなり、また、必須範囲の上限を超えると変性ポリオレフィンワックスと結着材樹脂との相溶性が大きくなりすぎ、定着時にトナー中の該変性ポリオレフィンワックスが溶融液の表面に遊離することが困難となり、同じく離型剤としての効果が劣るようになる。

また本発明でもちいるグラフト変性ポリオレフィンワックスはスチレン系重合体等の結着材樹脂との相溶性に優れているばかりでなく、種々の添加剤、例えば顔料や染料、電荷制御剤、可塑剤等との相溶性あるいは親和性にも優れている。したがって、これらの結着材樹脂への分散性を高め、電荷制御性等のトナーの物理的均一性を高め、現像剤としての性能を向上させる作用をも有する。
(カルボキシル基含有ポリオレフィンワックスの製法)

本発明のトナーを構成するカルボキシル基含有ポリオレフィンワックスは次の方法によつて製造

することができる。たとえば(1)(i)チーグラ型触媒による炭素数3ないし10の α -オレフィンの単独重合、または α -オレフィンとそれ以外の前記した他のオレフィン等との共重合により、直接得られるポリオレフィンワックスを原料とするか、(ii)組成が(i)のワックスと同様のポリオレフィンを熱分解して得たポリオレフィンワックスをこれらに例えば特願昭58-90798に記載の方法により不飽和カルボン酸若しくはその無水物をグラフトする方法、(2)上記ポリオレフィンワックス又は該ワックスと同様の組成を有する高圧法または中低圧法等により重合した高分子量ポリオレフィンを(i)酸化しながら熱分解するか、又は(ii)熱分解しながら不飽和カルボン酸若しくはその無水物をグラフト反応させる方法、などを採用することができる。

この場合において、まず前者(1)の場合に、(i)原料となるポリオレフィンワックスとしてチーグラ型触媒によりモノマーから直接重合したワックスを用いる場合は、その極限粘度は0.08

ないし 0.8 dl/g の範囲にあるものが、また、
 (ii) 上部 (i) のポリオレフィンワックスよりも高分子量であるポリマーを熱分解して得たワックスを用いる場合は、該ワックスの極限粘度は 0.06 ないし 0.6 dl/g の範囲にあるものがそれぞれ好ましい。また、後者 (2) の方法では、原料となるポリオレフィンの極限粘度としては 0.2 dl/g 以上であることが好ましい。

カルボキシル基含有ポリオレフィンワックス

(A) は上記の如く原料ポリオレフィン若しくはポリオレフィンワックスを酸化させることにより得ることができるが、その具体的方法としては例えば特願昭58-92421に記載の方法を採用することができる。同じく原料ポリオレフィン若しくはポリオレフィンワックスをラジカル開始剤の存在下に不飽和カルボン酸等で変性（熱分解が同時に起こることもある）する方法による場合は、例えば特願昭58-90798に記載に準ずる方法を採用することが好ましい。不飽和カルボン酸若しくはその無水物としては具体的には、アクリル酸、クロトン

酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、グルタコン酸、エンドシス-ビシクロ (2,2,1) ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸（ナジツク酸[Ⓢ]）、メチルエンドシス-ビシクロ (2,2,1) ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸（メチルナジツク酸[Ⓢ]）、テトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロキフタル酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ナジツク酸、無水メチルナジツク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸などの不飽和ジカルボン酸無水物等があげられ、これらの2成分以上の混合成分であつても差しつかえない。これらの不飽和カルボン酸等の成分単位のうちでは、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、ナジツク酸または無水ナジツク酸であることが好ましい。

上記反応に用いるラジカル開始剤としては有機

ペルオキシド、有機ペルエステル、たとえばベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ペルオキシドベンゾエート）ヘキシン-3、1,4-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペル-sec-オクトエート、tert-ブチルペルビバレート、クミルペルビバレートおよびtert-ブチルペルジエチルアセテート、その他のアゾ化合物、たとえばアゾビス-イソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチレートがある。これらのうちではジミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、2,5-

ジメチル-2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、1,4-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましい。反応の際の温度は通常 130 ないし 350°C 、好ましくは 135 ないし 300°C の範囲である。

〔結着剤樹脂〕

本発明のトナーに使用するスチレン系重合体等の結着剤（熱可塑性）樹脂 (B) としては例えば特開昭50-27546に記載されている如きスチレン系樹脂、つまりスチレン系単量体のみからなる重合体又はスチレン系単量体と他のビニル系単量体との共重合をそのまま用いることができる。すなわち共重合体を形成するための単量体としてはp-クロルスチレン、ビニルナフタレン、たとえばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類、たとえば塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなど

のビニルエステル類、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-クロル-エチル、アクリル酸フエニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、たとえばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、たとえばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類、たとえば*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドロール、*N*-ビニルピロリデンなどの*N*-ビニル化合物などがあり、これらの1種または2種以上をスチレン単量体と共重合させることができる。適当なスチレン系重合体は約2000以上、とくに好ましくは3000ないし30,000の数平均分子量

を有しており、そのスチレン成分含有量はスチレン系重合体の全重量を基礎にして重量で少なくとも約25%であることが好ましい。

また他の熱可塑性樹脂としては、例えばケトン樹脂、マレイン酸樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、テルペン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合ポリマー等が挙げられる。

以上の中ではスチレン系重合体が好ましい。

(着色剤)

本発明の静電トナーに用いる着色剤(C)はカーボンブラック、フタロシアニンブルー、アニリンブルー、アルコオイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローズベンガル、ジアゾイエロー、ローダミンBレーキ、カーミン6B、キナクリドン誘導体等の顔料あるいは染料の一種又は二種以上から成る。又必要に応じて補色や荷電制御

の目的でアジン系ニグロシン、インジュリン、アゾ系、アントラキノン系、トリフエニルメタン系、キサンテン系、フタロシアニン系などの油溶性染料を併用してもよい。

(他の成分)

本発明のトナーには上記(A)、(B)および(C)成分のほかには本発明の効果を害さない範囲で他の成分を配合してもよい。例えば荷電制御剤、可塑剤などその他のトナー添加剤を含有せしめることができる。これら添加量は任意適宜量である。

(本発明のトナーの調製方法)

本発明の静電トナーを二成分系静電トナーとして用いる場合には、前記グラフト変性ポリオレフィンワックス(A)、結着剤樹脂(B)および着色剤(C)とを公知の方法例えばボールミル、アトライタ等で混合した後、加熱二本ロール、加熱ニーダー、押出機等で混練し、冷却固化し、ハンマーミル、クラツシャー等で粗砕し次にジェットミル、振動ミルもしくは水を加えてボールミル、アトライタ等で微粉砕し、平均粒径約5~35 μ の

ものを静電トナーとして用いる。二成分系静電トナーを現像材として用いるには、キャリアーと併用して用いる。キャリアーは公知のもの例えば直径200~700 μ の珪砂、ガラスビーズ、鉄球あるいは鉄、ニッケル、コバルト等の磁性材料粉末等が使用できる。一成分系静電トナーにおける変性ポリオレフィンワックス(A)の量は、結着剤樹脂(B)を含めた熱可塑性樹脂100重量部に対して1ないし20重量部好ましくは2ないし10重量部添加される。

又、本発明の静電トナーを一成分系静電トナーとして用いる場合には、前記必須三成分(A)、(B)および(C)のほか、必要に応じて加えられる添加剤や他の熱可塑性樹脂及び磁性材料粉末とを前記一成分系静電トナーを調製するのと同様な方法で調製することができる。この場合にも、変性ポリオレフィンワックス(A)の量は結着剤熱可塑性樹脂(B)を100重量部とした場合、1ないし25重量部、好ましくは1ないし20重量部添加される。一成分系静電トナーに添加する磁性材

料粉末としては通常 1μ 以下のマグネタイト微粉末が用いられるが、コバルト、鉄、ニッケル等の金属、それらの合金、酸化物、フェライト及びそれらの混合物等の粉末も使用できる。一成分系静電トナーにおける各成分の量は通常結着剤熱可塑性樹脂と磁性材料の合計量を100重量部として磁性材料を40~70重量部の割合で配合すればよい。磁性材料の量が多過ぎると静電トナーの電気抵抗が下がり、静電トナーの電荷保持性が悪くなり、画像が滲む場合がある。さらに静電トナーの軟化点が高くなり、好適な定着が困難となる場合がある。一方磁性材料の量が少な過ぎる場合は静電トナーとしての機能が失なわれるようになって所要の帯電能が得られなくなり、又、飛散し易くなる。又一成分系静電トナーあるいは二成分系静電トナーには必要に応じて公知の荷電制御剤を添加してもよい。

本発明の熱定着型電子写真用現像材は従来の温度は勿論のこと高温においても加熱ロール等との制離性に優れるので、加熱ロール等を高温にして

ロビレンワックスは無水マレイン酸のグラフト量が100gの中に、2.6gであり酸価 29.8mg-KOH/g 、 $(\eta) 0.17\text{dl/g}$ であつた。該変性ポリプロピレンワックスをMW-1と称す。

(トナーの調製および複写テスト)

スチレン・n-ブチルメタクリレート共重合体(三洋化成工業製ハイマーSBM-600)85重量部、MW-1 4重量部、カーボンブラック(三菱化成工業製ダイヤブラックSH)9重量部、合金染料(BASF製ザボンファーストブラックB)2重量部とを24時間ボールミルにて混合した後熱ロールで混練し冷却後粉砕分級して $13\sim 15\mu$ の静電トナーを作製した。次いで平均粒径 $50\sim 80\mu$ の鉄粉をキャリアーとしてキャリアー100重量部に対して静電トナー2重量部の割合で混合し、セレン感光体上に従来公知の電子写真法により現像し、転写紙上に転写して、 200°C の加熱ロールで加熱定着した。その結果5000回複写後においても初期と同様に鮮明で且つオフセット現像、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラ

定着速度を上げてオフセット現象が生じ難いので高速複写に最適である。また凝集性が小さく、現像特性にも優れ、定着後の耐折り曲げ性にも優れている。

以下実施例により本発明の効果を更に具体的に説明する。

(実施例)

実施例 1

(カルボキシル基含有ポリプロピレンワックスの調製)

チーグラー型触媒にて重合されたポリプロピレンワックス(ホモ重合体、極限粘度 $(\eta) = 0.27\text{dl/g}$) 500gを1.5lのガラス製反応器に仕込み、 170°C にて溶解した。次いで、無水マレイン酸26.3gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド(以下DTBPOと略す)2.63gとを添加し、5時間加熱反応させた後、熔融状態のまま 5mmHg 真空中で1時間脱気処理して揮発分を除去し、その後冷却した。得られた無水マレイン酸グラフトポリプ

ムの汚染も殆んど認められなかつた。

さらに、トナーの流動性の温度変化を調べた。該トナーをシャーレ上にとり、その流動性を目視にて判定した。その結果、 50°C にて48時間保持したものと、室温にて保持したものととの流動性はほとんど変わらず、高温の環境下においても流動性に優れることがわかつた。

実施例 2

実施例1と同様の方法で、無水マレイン酸75gおよびDTBPO18gを添加して、無水マレイン酸のグラフト量11.3重量%の無水マレイン酸グラフトポリプロピレンワックス(MW-2)を得た。酸価は 126mg-KOH/g 、 (η) は 0.23dl/g であつた。

ついで、該MW-2を7重量部、ハイマーSBM-600を82重量部、ダイヤブラックSH9重量部、ザボンファーストブラック2重量部を用い、実施例1と同様にトナーを調製し、複写テストを行なつた。その結果10,000回複写後にお

いても初期と同様に鮮明で且つオフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染も殆んど認められなかつた。

さらに、耐折り曲げ性のテストを行なつた。定着後のベタ黒画像部に対し、500回の折り曲げを繰り返して、その前後の定着度をセロテープ剝離前後の目視で判定した。その結果、折り曲げテスト後も定着度はほとんど変わらず、耐折り曲げ性にも優れていることがわかつた。

実施例 3

実施例 1 と同様の方法で、クロトン酸 100 g および D T B P O 10 g を添加して、クロトン酸のグラフト量 10.2 wt% のクロトン酸グラフトポリプロピレンワックス (MW-3) を得た。酸価は 57.0 mg-KOH/g、 (η) は 0.21 dl/g であつた。

実施例 1 において、MW-1 を用いた代りに該 MW-3 を用いた他は実施例 1 と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行つた。

その結果、5000 回複写後においても初期と同様

に該 MW-4 を用いた他は実施例 1 と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行なつた。

その結果、2000 回複写後においても初期と同様に鮮明で且つオフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染も殆んど認められなかつた。

実施例 5

実施例 4 と同様の方法で、極限粘度 $(\eta) = 4.86 \text{ dl/g}$ のポリブテン 300 g に対し、無水 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸 9 g および 2,5-ジメチル-2,5-t-ブチルパーオキシヘキシン-3 9 g を混合して反応させ、グラフト量 2.1 wt%、酸価 14.0 mg-KOH/g、 (η) 0.27 dl/g の無水 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸グラフトポリブテンワックス (MW-5) を得た。

次に、実施例 1 において MW-1 を用いた代りに該 MW-5 を用いた他は実施例 1 と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行なつた。

その結果、2000 回複写後においても初期と同

様に鮮明で且つオフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染も殆んど認められなかつた。

さらに、トナーの流動性の温度変化を調べた。該トナーをシャーレ上にとり、その流動性を目視にて判定した。その結果、50℃にて 48 時間保持したものと、室温にて保持したものととの流動性はほとんど変わらず、高温の環境下においても流動性に優れることがわかつた。

実施例 4

極限粘度 (η) 1.36、エチレンを 3.2 mol% 含有するポリプロピレン 300 g に、無水マレイン酸 5.0 g および D T B P O 7 g を混合し、20 mm ϕ の押出機にて 260℃の温度で反応させた。得られた無水マレイン酸グラフトポリオレフィンワックス (MW-4) は、無水マレイン酸のグラフト量 1.3 wt%、酸価 14.8 mg-KOH/g、 (η) 0.41 dl/g であつた。

実施例 1 において、MW-1 を用いた代りに

様に鮮明で且つオフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染も殆んど認められなかつた。

さらに、実施例 2 と同様にして折り曲げテストを行つた結果、実施例 2 の場合に比べやや劣るが実用上問題ないレベルにあることを確認した。

実施例 6

極限粘度 1.36 のポリプロピレン (ホモ重合体) 粉末 300 g を内容積 2 l のステンレス製オートクレーブに仕込み、オイルバスの温度 130℃で、あらかじめ加熱された空気を 5 l/min の流速で流し、攪拌しながら 16 時間酸化反応を行つた。得られた酸化ポリプロピレンワックス (MW-6) の酸価は 18.1 mg-KOH/g、 (η) は 0.11 dl/g であつた。

次に、実施例 2 において、MW-2 を用いた代りに該 MW-6 を用いた他は実施例 2 と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行なつた。

その結果、10,000 回複写後においても初期と

同様に鮮明で且つオフセット現像、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染も殆んど認められなかった。

さらに、実施例1と同様に流動性の温度変化を調べたところ、高温時の流動性においても優れていることを確認した。

実施例 7

実施例6と同様の方法で、6時間の酸化反応を行い、酸価 9.3mg-KOH/g 、 $(\eta) 0.22\text{dl/g}$ の酸化ポリプロピレンワックス (MW-8) を得た。

次いで、スチレン・ α -ブチルアクリレート共重合体 (三洋化成工業製ハイマー S B M700) 48重量部、カーボンブラック (三菱化成工業製 MA-100) 2重量部、磁性粉 (チタン工業製マビコブラック BL-500) 48重量部、該 MW-8 2重量部とをボールミルで24時間混合して加熱ロールで1時間混練し、その後ジェットミルで微粉砕後スプレードライヤーで熱処理し、ジグザグ分級

機で平均粒径 15μ の磁性トナーを得た。該磁性トナーを用いて、セレン感光体上に従来公知の電子写真法により現像し、転写紙上に転写し加熱ロール温度を 200°C に設定した5000回複写の耐久試験を行つた。その結果加熱ロールの汚れもなく良好な複写画像が得られた。

実施例 8

チーグラ-型触媒にて重合された4-メチル-1-ペンテン・1-ヘキセン共重合ワックス (1-ヘキセン 35mol%、極限粘度 $(\eta) = 0.22\text{dl/g}$) 500g、無水マレイン酸20.0g、DTBPO 2.0gを用い、実施例1と同様の方法で反応させ、無水マレイン酸のグラフト量 3.1wt%、酸価 35.3mg-KOH/g 、 $(\eta) 0.23$ の無水マレイン酸グラフト4-メチル-1-ペンテン・1-ヘキセン共重合ワックス (MW-8) を得た。

ついで、実施例7において、MW-7を用いた代りに該 MW-8を用いた他には、実施例7と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行つた。そ

の結果、実施例7と同様に、加熱ロールの汚れもなく良好な画像が得られた。

比較例 1

実施例4と同様の方法で、無水マレイン酸 1.6g、DTBPO 6gを混合し、無水マレイン酸のグラフト量0.35wt%、酸価 4.1mg-KOH/g 、 $(\eta) 0.39\text{dl/g}$ の無水マレイン酸グラフトポリプロピレンワックス (MW-9) を得た。

次いで、実施例1において、MW-1を用いた代りに該 MW-9を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行なつた。

その結果、複写4000回目あたりから画像の鮮明度が低下しはじめた。同時に感光体ドラムや鉄粉キャリアー表面に、部分的にポリプロピレンワックスの被膜 (フィルミング現象) が認められた。

比較例 2

実施例1と同様の方法で、無水マレイン酸 150gおよびDTBPO 31gを添加して、無水マレ

イン酸のグラフト量18.2wt%、酸価 207mg-KOH/g 、 $(\eta) 0.26$ の無水マレイン酸グラフトポリプロピレンワックス (MW-10) を得た。

次いで、実施例2において、MW-2を用いた代りに該 MW-10を用いた他は実施例2と同様にしてトナーを調製し、1000回複写テストを行なつた結果、熱ロールからの剝離性が劣り、オフセット現象および複写紙の汚染が認められた。

比較例 3

実施例6と同様の方法で、22時間の酸化反応を行い酸価 22.5mg-KOH/g 、 $(\eta) 0.05\text{dl/g}$ の酸化ポリプロピレンワックス (MW-11) を得た。

次に、実施例1において、MW-1を用いた代りに該 MW-11を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行なつた。

その結果、熱ロールからの剝離性が著しく劣り、また、感光体ドラムや鉄粉キャリアーに大量のフィルミング現象が認められた。

比較例 4

実施例4と同様の方法で、無水マレイン酸 5.6 g、DTBPO 5 gを混合し、220℃の温度で反応させ、無水マレイン酸のグラフト量 1.0 wt%、酸価11.2mg-KOH/g、 (η) 0.66の無水マレイン酸グラフトポリプロピレンワックス (MW-12)を得た。

次に、実施例1においてMW-1を用いた代りに該MW-12を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを調製し、1000回の複写テストを行なった。

その結果、熱ロールからの剥離性が劣り、オフセット現象および複写紙の汚染が認められた。

比較例 5

実施例2のMW-2を用いた代りに、MW-2を調製するのに用いた原料ポリプロピレンワックス ($(\eta) = 0.27 \text{ dl/g}$) をそのまま用いた他は実施例2と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行なった。

明度が低下しだした。同時に、感光体ドラムや鉄粉キャリアー表面に、部分的にポリプロピレンワックスの被膜 (フィルミング現象) が認められた。

さらに、実施例1と同様にして、トナーの流動性の温度変化を調べたところ、50℃保持後のものは、約5 mm角以上の塊りを生じた上に、流動性も極めて悪く、実用上問題があることを示唆する結果となった。

比較例 7

実施例1と同様の方法で、チーグラ型触媒より重合された極限粘度 $(\eta) = 0.10$ のポリエチレンワックス (ホモ重合体) 600 g、無水マレイン酸 28.0 g、DTBPO 3.0 gを用い、無水マレイン酸のグラフト量 4.0 wt%、酸価45.6mg-KOH/g ((η) 0.11の無水マレイン酸グラフトポリエチレンワックス (MW-13)を得た。

実施例1において、MW-1を用いた代りに該MW-13を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行なった。

その結果、複写3500回目あたりから画像の鮮明度が低下しだした。同時に、感光体ドラムや鉄粉キャリアー表面に、部分的にポリプロピレンワックスの被膜 (フィルミング現象) が認められた。

さらに、実施例2と同様にして、耐折り曲げテストを実施したところ、折り曲げ線に沿ってトナーの剥離が見られ実施例2に比べおとる結果となった。

比較例 6

実施例4のMW-4を調製するのに用いたポリプロピレン 300 gを内容積1 Lのオートクレーブに仕込み、微量の窒素を流通させながら340℃で2.2時間熱分解を行なった。得られたポリプロピレンワックスの (η) は0.10 dl/gであった。

次いで、実施例2において、MW-2を用いた代りに上記のポリプロピレンワックスを用いた他は実施例2と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行なった。

その結果、複写3500回目あたりから画像の鮮

明度が低下しだした。同時に、感光体ドラムや鉄粉キャリアー表面に、部分的にポリプロピレンワックスの被膜 (フィルミング現象) が認められた。

その結果、ベタ黒画像部分にはけすり現象 (ブラシマーク) が多量に認められ、実用上問題であることがわかった。

出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 山口 和

手続補正書(自発)

昭和60年9月4日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第259393号

2. 発明の名称

熱定着型電子写真用現像材

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(588) 三井石油化学工業株式会社

4. 代理人 〒100

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

三井石油化学工業株式会社

(7049) 山口 利雄

電話 (03) 580-2019

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書16頁4行に「例えば」とあるのを
「例えばポリブチレンテレフタレート、ポリエチ
レンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、」
に補正する。

(2) 明細書16頁11行に「重合体」とあるのを
「重合体およびポリエステル系樹脂」
に補正する。

以 上